

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/056759 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 263/10,
263/20, 265/14

(DE). PALLASCH, Hans-Jürgen [DE/DE]; Neugasse
23 b, 67169 Kallstadt (DE). STROEFER, Eckhard
[DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE).
BLANKERTZ, Heinrich-Josef [DE/DE]; Im Elster 18,
67147 Forst (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014280

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2003 (16.12.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(30) Angaben zur Priorität:
102 60 092.9 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

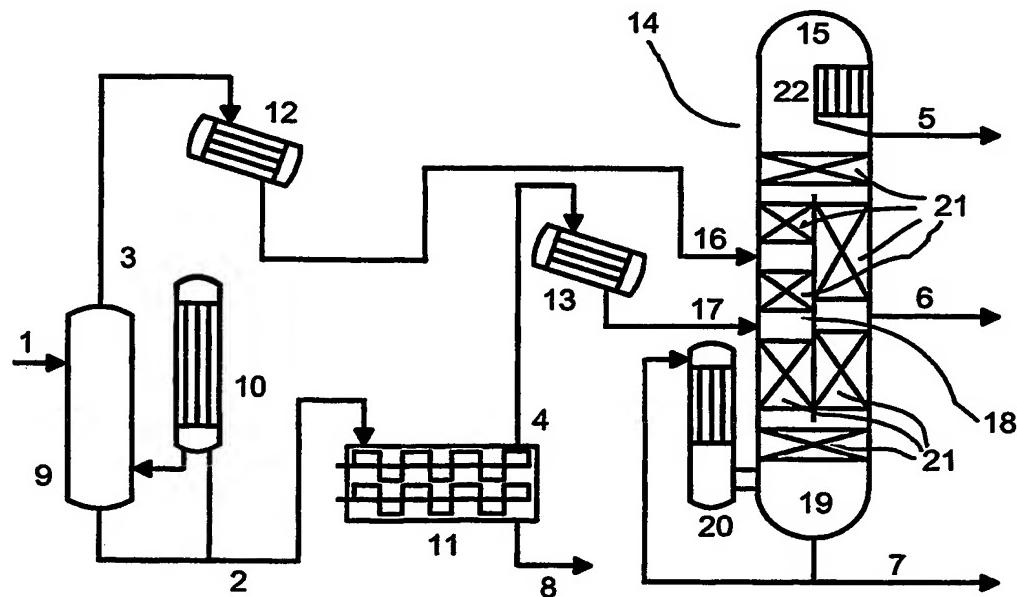
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WÖLFERT, Andreas
[DE/DE]; Kärlegartenstr. 12, 74906 Bad Rappenau

(54) Title: METHOD FOR THE PURIFICATION OF ISOCYANATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ISOCYANATEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing isocyanates by purifying a product flow resulting from isocyanate synthesis.

WO 2004/056759 A1

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Reinigung eines Produktstroms aus der Isocyanatsynthese.



ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Reinigung von Isocyanaten

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Reinigung eines Produktstroms aus der Isocyanatsynthese.

Unter Isocyanaten werden hier Verbindungen mit 1, 2 oder mehr Isocyanatgruppen verstanden (Mono-, Di- oder Polyisocyanate), bevorzugt Diisocyanate.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle gängigen (cyclo)aliphatischen und aromatischen Isocyanate, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Isocyanate. Bevorzugt werden Diisocyanate, beispielsweise monomeres Methylen-di(phenylisocyanat (MDI), Toluylendiisocyanat (TDI), R,S-1-Phenylethylisocyanat, 1-Methyl-3-phenylpropylisocyanat, Naphtyldiisocyanat 15 (NDI), n-Pentylisocyanat, 6-Methyl-2-heptanisocyanat, Cyclopentylisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,4- und 2,6-Di-isocyanato-methyl-cyclohexan (H₆TDI) und deren Isomerengemische, o-, m- oder p-Xylenodiisocyanat (XDI), Di-isocyanato-cyclohexan (t-CHDI), Di-(isocyanato-cyclohexyl)-methan (H₁₂MDI), Tetramethyl-m-xylylendiisocyanat (m-TMXDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (H₆XDI), Di-isocyanato-cyclohexan 20 (t-CHDI), 1,6-Di-isocyanato-2,2,4,4-tetramethylhexan, 1,6-Di-isocyanato-2,2,4-trimethylhexan und deren Gemische (TMDI).

Besonders bevorzugt wird das Verfahren zur Reinigung von TDI, Monomer-MDI, HDI, IPDI, H₆TDI, H₁₂MDI, XDI, t-CHDI und NDI eingesetzt.

25 Es sind in der Literatur bereits verschiedene Verfahren zur Herstellung von Reiniisocyanat beschrieben.

In US 3,410,888 wird ein Verfahren zur Isolierung und Reinigung von Isocyanaten beschrieben.
30 Das Verfahren umfaßt die Schritte erstens der Reaktion eines entsprechenden Diamins mit Phosgen und der destillativen Abtrennung eines Teils des so hergestellten Isocyanats im Zuge der Lösungsmittelabtrennung, zweitens der Überführung des Destillationsrückstandes (Sumpfproduktes) in eine zweite Destillationseinrichtung (Gefäß), über dessen innere Oberfläche der Rückstand als dünner Film verteilt ist und dessen Temperatur und Druck ausreichend sind, um 35 eine Verdampfung des Isocyanats zu bewirken, und drittens der Entnahme des Dampfes (Brüden) aus dieser zweiten Destillationseinrichtung, der im wesentlichen reich an Isocyanat ist.

- Der Dampf wird kondensiert und ergibt das Isocyanat. Als mögliche Destillationseinrichtungen werden Kletterfilmverdampfer, Fallfilmverdampfer u.ä. genannt. Das gewählte Lösungsmittel in der Isocyanatsynthese hat üblicherweise einen niedrigeren Siedepunkt als das Isocyanat, bevorzugt mindestens 30°C niedriger. Bei einer kleineren Siedepunktsdifferenz wird allerdings in der
- 5 Lösungsmittelabtrennung ein Teil des hergestellten Isocyanats zusammen mit dem Lösungsmittel abgetrennt. Daran schließt sich die Destillation des als Rückstand erhaltenen Rohisocyanats im Dünnschichtverdampfer an. Die teilweise Abtrennung des Isocyanats in der Lösungsmittelabtrennung hat den Vorteil, dass unerwünschte Mittelsieder (ggf. gefärbte Verunreinigungen oder Komponenten, deren Siedepunkt zwischen dem des Isocyanats und dem Lösungsmittel
- 10 liegt), in der Lösungsmittelabtrennung mit abgetrennt werden. Die Mischung aus dem teilweise abgetrennten Isocyanat und dem Lösungsmittel wird dann wieder als Einsatzstoffstrom der Lösungsmittelabtrennung zugeführt, oder sie wird in einer separaten Verdampfung oder fraktionierten Destillation zur Aufkonzentration des Isocyanats zugeführt. Letzteres wird dann als Feed in die Lösungsmittelabtrennung rezykliert.
- 15 Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß durch die Verdampfung in zwei Schritten bei isomeren Isocyanaten, wie z.B. TDI oder MDI, durch die unterschiedliche Flüchtigkeit der Isomere Fraktionen unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten werden. Die Reinheit der erhaltenen Isocyanate genügt zudem nicht den heutigen Anforderungen, da noch Leichtsieder enthalten sind.
- 20 Ebenso geht über den hochsiedenden Rückstand Produkt verloren, da der Rückstand fließfähig sein muß, um aus dem Verdampfer herausgefördert werden zu können.

In der älteren deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 10245584.8 und dem Einreichetag 27.09.2002 wird ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten beschrieben, wobei der Reaktionsaustrag in Form einer Suspension vorliegt, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamoylchlorid als Feststoff enthält, in dem die Suspension in einem Schichtverdampfer aufgearbeitet wird. Dieser Schichtverdampfer besitzt bevorzugt keine bewegten Teile, wie beispielsweise ein Fallfilmverdampfer. Die Aufarbeitung kann auch in mehreren Druckstufen in zwei oder mehreren hintereinandergeschalteten Schichtverdampfern erfolgen, wobei der erste

25 Schichtverdampfer bei einem Druck von 0,5 bis 25 bar arbeitet und der Druck des zweiten um 0,01 bis 1 bar geringer ist als der des ersten.

30

US 5,962,728 beschreibt die Verwendung eines Dünnschichtverdampfers in Verbindung mit einem Schaufeltrockner und einer Leichtsiederabtrennkolonne. Dabei wird das Rohisocyanat einem Dünnschichtverdampfer zugeführt. In dem Dünnschichtverdampfer wird das Reinisocyanat vom schwiersiedenden, polymeren Teer getrennt, wobei die Trennung nicht vollständig ist, um den Teer genügend dünnflüssig zu halten. Der noch Reste des Wertproduktes enthaltende Teerstrom wird einem Schaufeltrockner zugeführt, in dem das Restisocyanat aus dem

Teer abgedampft wird. Das dampfförmige Isocyanat, das noch leichtsiedende Verunreinigungen besitzt wird, abschließen einer destillativen Leichtsiederabtrennung unterzogen. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass der Schaufeltrockner gleichzeitig eine Heiz- und eine Kühlzone besitzt.

5

Nachteilig an dem Verfahren ist, dass der die Anordnung verlassende Isocyanatstrom immer als Sumpfprodukt entnommen wird, und damit hohen thermischen Belastungen ausgesetzt ist, was zu Verlusten an NCO-Gruppen durch Oligomerisierung oder Polymerisierung des Diisocyanates führt, da solche Hochsieder nicht abgetrennt werden.

10

US 3,140,305 beschreibt die Verwendung eines horizontalen Dünnschichtverdampfers zur Rückgewinnung aromatischer Diisocyanate. Nachteilig ist an dem Verfahren, dass das rückgewonnene TDI noch leichtsiedende Verunreinigungen aufweist, was die direkte Verwendung des Reaktionsaustrages als Edukt in der Polyurethanherstellung erschwert. Zudem geht Wertprodukt aus dem hochsiedenden Rückstand verloren.

15

US 4,216,063 beschreibt die Rückgewinnung von Toluylendiisocyanat (TDI) in einem Dünnschichtverdampfer bei einer Wandtemperatur von 210°C bis 250°C und einem Druck von 1 mm Hg bis 50 mm Hg mit einer Mindestverweilzeit von 15 min. Nachteilig ist an dem Verfahren, dass das rückgewonnene TDI noch leichtsiedende Verunreinigungen aufweist, was die direkte Verwendung des Reaktionsaustrages als Edukt in der Polyurethanherstellung erschwert.

20

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von reinem Isocyanat durch Reinigung eines Rohisocyanatstromes bereitzustellen, bei der das gewünschte Reinisocyanat mit möglichst hoher Reinheit und hoher Ausbeute gewonnen werden kann, wobei gleichzeitig der apparatetechnische und energetische Aufwand möglichst gering gehalten werden soll.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Reinigung von Isocyanaten, in dem man

30

a) einen Strom (1), enthaltend Isocyanat, höher und niedrigsiedende Komponenten, sowie nicht verdampfbaren Rückstand, in einer mindestens eine theoretische Trennstufe enthaltenden Destillation in einen Teilstrom (2), der einen nicht verdampfbaren Rückstand und Isocyanat enthält, und in einen Isocyanat und Leichtsieder enthaltenden Brüdenstrom (3) auf trennt,

35

b) den nicht verdampfbaren Rückstand im Teilstrom (2) von dem Brüdenstrom (3) und/oder von Stoffströmen, die den Brüdenstrom (3) zumindest teilweise enthalten, getrennt hält,

- c) aus dem Teilstrom (2) mindestens einen weiteren isocyanathaltigen Brüdenstrom (4) und einen im wesentlichen nicht verdampfbaren Rückstand enthaltenden Strom (8) auftrennt und
- 5 d) den oder die isocyanathaltigen Brüdenströme (4) und den Brüdenstrom (3) aus a) in drei Einzelströme (5, 6,7) mit unterschiedlichen Siedebereichen destillativ auftrennt, wobei der am leichtesteten siedende Strom (5) einen wesentlichen Teil des Leichtsiederanteils des Rohisocyanatstromes (1) enthält, der am schwersten siedende Strom (7) einen wesentlichen Teil des Hochsiederanteils des Rohisocyanatstromes (1) enthält, und der mittelsiedende Strom (6) im wesentlichen Wertprodukt enthält.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es unerheblich, nach welchem Verfahren das eingesetzte Rohisocyanat erhalten worden ist, beispielsweise durch Phosgenierung eines Amins, durch Phosgenierung eines Aminhydrochlorids oder eines Carbamatsalzes, nach dem sog. Harnstoffverfahren, wie z.B. in EP 18 586, EP 566 925, EP 355 443 oder EP 568 782 beschrieben, oder durch Umsetzung des zugrundeliegenden Amins mit Dialkylcarbonaten, wie es beispielsweise in EP-A2 976 723 beschrieben ist. Bevorzugt wird das Isocyanat durch Phosgenierung hergestellt.

15 Die Herstellung der Isocyanate erfolgt üblicherweise durch Umsetzung des entsprechenden primären Amines oder dessen Hydrochlorid mit einem Überschuß an Phosgen. Dabei findet dieser Prozess üblicherweise in flüssiger Phase in einem Lösungsmittel oder in der Gasphase statt. Bevorzugt wird der Prozess in der Flüssigphase durchgeführt.

20 Üblicherweise wird als Lösungsmittel ein Lösungsmittel eingesetzt, das leichter siedet als das Isocyanat, z.B. Chlorbenzol, o- oder p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Chlortoluole, Chlorxylole, Chlorethylbenzol, Chlornaphthaline, Chlordiphenyle, Methylchlorid, Perchlorethylen, Toluol, Xylole, Hexan, Dekahydronaphthalin, Diethylisophthalat (DEIP) und andere Carbonsäureester, wie sie beispielsweise in der US 5,136,086, Spalte 3, Zeilen 3 bis 18 aufgeführt sind, Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), Benzol und deren Gemische. Auch kann das hergestellte Isocyanat oder ein Stoffstrom des Verfahrens als Lösungsmittel verwendet werden. Besonders bevorzugt ist Chlorbenzol und Dichlorbenzol. Das inerte Lösungsmittel kann bevorzugt zu Beginn der Umsetzung dem Amin zugesetzt werden. Der Gehalt an Amin im Gemisch aus Amin und Lösungsmittel beträgt 1 bis 50 Massen-%, bevorzugt 3 bis 40 Massenprozent.

25 30 35 Es ist aber auch denkbar, das Amin in reiner Form einzusetzen, wenn die Phosgenierung in der Gasphase durchgeführt wird.

Das aus dem Reaktor austretende Umsetzungsgemisch (Reaktionsaustrag) liegt meist in Form einer Suspension vor. Diese Suspension enthält das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und noch nicht zersetzte Carbamylchloride als Feststoffe. Gegebenenfalls enthält die aus dem Reaktor austretende Suspension weiterhin Aminhydrochloride und/oder Harnstoffe

- 5 (R-NH-CO-NH-R) als Feststoffe.

Der Reaktionsaustrag enthält noch Reste des bei der Phosgenierung entstandenen Chlorwas-
serstoffs, das überschüssige Phosgen, das Lösungsmittel sowie Verunreinigungen und nicht
verdampfbaren Rückstand polymerer Natur. Die Verunreinigungen und der polymere Rückstand

- 10 sind während der Reaktion durch unvollständige Umsetzung oder unerwünschte Neben- oder
Folgereaktionen entstanden. Dabei werden üblicherweise zunächst der Chlorwasserstoff und
Phosgen in einem, oder mehreren Schritten aus dem Reaktionsaustrag entfernt. Anschließend
wird das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem so erzeugte Rohisocyanat wird dann nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren das Reinisocyanat herstellt.

- 15 Alternativ kann das Isocyanat auch durch Phosgenierung in der Gasphase hergestellt werden.
Dabei wird der Reaktionsaustrag, der das Isocyanat enthält, aus der Gasphase in einem inerten
Lösungsmittel gequencht. Auch hier eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstel-
lung des Reinisocyanates aus dem entsprechenden Rohisocyanat nach Abtrennung von Chlor-
20 wasserstoff, Phosgen und Lösungsmittel. Eventuell kann die Gasphasenphosgenierung auch
ohne die Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels erfolgen. Dann kann das erfindungs-
gemäße Verfahren auf den Rohisocyanatstrom bereits nach Abtrennung von Chlorwasserstoff
und Phosgen angewendet werden.

- 25 Üblicherweise ergeben sich wirtschaftlich relevante Ausbeuteverluste während der Herstellung
des Reinisocyanates aus dem Rohisocyanatstrom, die dadurch entstehen, dass der Wertstoff
Reinisocyanat längere Verweilzeiten in Regionen höherer Temperatur aufweist. Durch die Tem-
peraturbelastung kommt es zur Oligomerenbildung des Isocyanates (Isocyanurat, Carbodiimid,
Uretdion etc.), was die Ausbeute herabsetzt. Das Problem der Ausbeuteverluste wird üblicher-
30 weise dadurch gelöst, dass die Reindestillation im Hochvakuum durchgeführt wird. Durch die
Destillation im Hochvakuum wird das Temperaturniveau in der Destillationsvorrichtung herab-
gesetzt, was die Polymerisationsneigung verringert. Nachteilig bei diesem Vorgehen ist jedoch,
dass die wegen des Hochvakuums geringen Dichten im Gasraum der Destillationseinrichtung zu
großen Brüdenvolumenströmen führen. Große Brüdenvolumenströme erfordern dann große
35 Kolonnendurchmesser, um fluidmechanisch sinnvolle Gasgeschwindigkeiten in der Destillati-
onsvorrichtung einzuhalten. Die großen Kolonnendurchmesser sind mit unerwünscht hohen
Investitionen verbunden.

6

- Aus dem in die erfindungsgemäße Reinigung einzusetzenden Strom (1) (Rohisocyanat) ist nach der Herstellung des Isocyanats für den Fall der bevorzugten Herstellung durch Phosgenierung Chlorwasserstoff, Phosgen und Lösungsmittel im wesentlichen abgetrennt, so daß der gehalt an Chlorwasserstoff und Phosgen jeweils unter 1000 ppm beträgt und der Lösungsmittelgehalt
- 5 unter 1 Gew.-%, bevorzugt unter 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt unter 0,1 Gew.-% beträgt.

Der Rohisocyanatstrom (1) enthält neben dem als Wertprodukt zu gewinnenden Isocyanat üblicherweise 100 ppm bis 5 % leichter als das Isocyanat siedende Komponenten (Leichtsieder),

10 100 bis 5000 ppm höher als das Isocyanat siedende Komponenten (Hochsieder), deren Siedepunkt bei Normaldruck jedoch nicht mehr als 60 °C höher ist als der Siedepunkt des Isocyanates, und 1-8 Gew.-% nicht verdampfbaren Rückstand polymerer Natur, d.h., das Produkt pyrolysiert bevor es bei Normaldruck verdampft.

15 Erfindungsgemäß wird im Schritt a) der Rohisocyanatstrom (1) im Vakuum bei 1 bis 120 mbar, bevorzugt 1 – 100 mbar und bei Temperaturen von 90 bis 170, bevorzugt 100 bis 160 °C destillativ in mindestens einem theoretischen Trennboden aufgetrennt in einen gasförmigen Brüdenstrom (3) und einen flüssigen Teilstrom (2). Diese Destillation erfolgt bevorzugt als einstufige Verdampfung. Sie kann beispielsweise aus einem Vorlagebehälter und einem Verdampfer erfolgen, die im Kreislauf betrieben werden. Falls gewünscht, kann der Verfahrensschritt (a) auch in einer Kolonne oder in einem Teil einer Trennwandkolonne mit trennwirksamen Einbauten durchgeführt werden. In diesem Fall wird diese Kolonne oder der Teil der Trennwandkolonne nur mit einem Abtriebsteil mit Verdampfer und ohne Verstärkungsteil und ohne Rücklauf betrieben, der durch Kondensation der Brüden erzeugt werden würde, um der erfindungsgemäßen Anforderung b) gerecht zu werden, dass der nicht verdampfbare Rückstand im Teilstrom (2) von dem Brüdenstrom (3) und/oder von Stoffströmen, die den Brüdenstrom (3) zumindest teilweise enthalten, getrennt gehalten wird.

20

25

Als trennwirksame Einbauten kommen alle üblichen in Destillationskolonnen einsetzbaren Einbauten in Frage. Bevorzugt werden Einbauten, die einen geringen Druckverlust aufweisen wie Füllkörper, strukturierte Packungen oder Dual-Flow-Böden. Besonders bevorzugt werden strukturierte Packungen.

Die Erzeugung der Gasphase kann durch den Betrieb eines Verdampfers erfolgen, bevorzugt wird ein Dünnschichtverdampfer, ein Kletterverdampfer, ein Fallfilmverdampfer, ein Langrohrverdampfer oder ein Zwangsumlaufentspannungsverdampfer verwendet. Besonders bevorzugt wird ein Zwangsumlaufentspannungsverdampfer oder ein Fallfilmverdampfer verwendet.

Die in Schritt a) entstehenden Brüden (3) bestehen im wesentlichen aus Isocyanat und Leichtsiedern. Allerdings werden durch den relativ großen Brüdenstrom auch noch nennenswert verdampfbare Hochsieder mitgestript. Ihr Gehalt liegt in der Regel unter 0,5%.

- 5 Der flüssige Teilstrom (2) enthält den aufkonzentrierten nicht verdampfbaren Rückstand und alle anderen Bestandteile des Rohisocyanatstromes (1), der Gehalt an Leichtsiedern beträgt in der Regel unter 1 Gew.-%, bevorzugt unter 0,5 Gew.-%.

- 10 Die Ströme (2) und (3) werden in der Regel im Gewichtsverhältnis 20:1 – 1:1 aufgeteilt, bevorzugt 10:1 – 1:1 und besonders bevorzugt 8:1 – 4:1.

Der flüssige Teilstrom (2) wird dann zur Rückgewinnung des darin enthaltenen Isocyanats in einem Schritt c) von darin enthaltenem, nicht verdampfbaren Rückstand getrennt. Dies erfolgt bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer, einem Kletterverdampfer, einem Dünnschichtverdampfer, Langrohrverdampfer, Wendelrohrverdampfer, einem Zwangsumlauf-entspannungsverdampfer oder einem Schaufeltrockner, z.B. einem Discotherm® Trockner der Firma List, oder einer Kombination dieser Apparate. Bevorzugt wird der Austrag einem Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer oder einem Schaufeltrockner, besonders bevorzugt einem Schaufeltrockner, ganz besonders bevorzugt einem Schaufeltrockner ohne Kühlzone und mit Austragsschnecke für den nichtverdampfbaren Rückstand (8) zugeführt. In diesem Verfahrensschritt wird mindestens ein vor allem isocyanathaltiger dampfförmigen Reststrom (4) erzeugt.

25 Der Schritt c) erfolgt in der Regel bei 80 – 320 °C, bevorzugt 100 – 300 °C und einem Druck von 0,1 – 40 mbar, bevorzugt 0,5 – 20 mbar.

Der verbleibende Rückstandsstrom (9) enthält in der Regel weniger als 2,5 Gew.-% Wertprodukt, bevorzugt weniger als 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% und ist in der Regel entweder hochviskos oder fest und wird üblicherweise verbrannt oder deponiert.

30 Der Dampfstrom (4) oder falls mehrere Dampfströme (4) erzeugt werden, die Dampfströme (4), gegebenenfalls nach Kondensation, und der Brüdenstrom (3) werden dann gasförmig oder nach Kondensation, bevorzugt nach Kondensation, in einem Schritt d) rektifizativ in einen leichter als das Reinisocyanat siedenden Strom (5), einen mittelsiedenden Strom (6), dessen Siedepunkt +/- 5 °C an dem des Reinisocyanates liegt, und einen schwerer als das Isocyanat siedenden Strom (7) aufgetrennt.

Die Auftrennung des isocyanathaltigen Brüdenstromes (4) und des Reststromes (3) findet in mindestens einer, bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt einer Destillationsvorrichtung statt.

Möglich ist zum Beispiel als erste erfindungsgemäße Ausführungsform in einer ersten Destillationsvorrichtung d1) die Auftrennung des Brüdenstromes (4) und des Reststromes (3) in einen schwersiedenden Strom (7), der im wesentlichen Hochsieder enthält, und in einen weiteren Reststrom, der in einer weiteren Destillationsvorrichtung d2) in den leichtsiedenden Strom (5) und in den mittelsiedenden Reinisocyanatstrom (6) aufgetrennt wird.

10 Die Zufuhr zur ersten Destillationseinrichtung d1) kann dampfförmig oder nach vorheriger Kondensation flüssig erfolgen. Die Zufuhr erfolgt bevorzugt nach vorheriger Kondensation in flüssiger Phase.

15 Eine bevorzugte zweite erfindungsgemäße Ausführung ist die Anwendung einer Destillationsvorrichtung d1) zur Auftrennung des Brüdenstrom (4) und des Reststromes (3) in einen leichtsiedenden Strom (5) und in einen weiteren Reststrom, der in einer Destillationsvorrichtung d2) in den schwersiedenden Strom (7) und in den mittelsiedenden Reinisocyanatstrom (6) aufgetrennt wird. Die Zufuhr zur ersten Destillationseinrichtung d1) kann dampfförmig oder nach vorheriger Kondensation flüssig erfolgen. Die Zufuhr erfolgt bevorzugt nach vorheriger Kondensation in der flüssigen Phase.

20 In einer dritten besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführung erfolgt die destillative Auftrennung des Reststromes (3) und des isocyanathaltigen Brüdenstromes (4) in einer Destillationskolonne mit einer Trennwand. Die Zufuhr kann dampfförmig oder nach vorheriger Kondensation flüssig erfolgen. Die Zufuhr der Brüdenstrome (4) erfolgt bevorzugt nach vorheriger Kondensation in der flüssigen Phase. Auf der Ablaufseite, die von der Zulaufseite durch die Trennwand abgegrenzt ist, wird das Reinisocyanat (6) entnommen. Am Kopf der Kolonne wird der leichtsiedende Strom (5) abgezogen. Am Sumpf wird der hochsiedende Strom (7) entnommen.

25 30 Die Destillationsvorrichtungen werden in der Regel bei 1 – 80 mbar betrieben und einer Sumpftemperatur von 100 - 240 °C. Sie weisen in der Regel jeweils 1 bis 50 theoretische Trennstufen auf und sind von an sich bekannter Bauart.

35 Bevorzugt werden die beiden Ströme (4) und (3) gemeinsam in einer Destillationsvorrichtung rektifikativ aufgetrennt. Die Auftrennung in die drei Ströme (5,6,7) erfolgt unter Verwendung von mindestens 2 bis 50 theoretischen Trennstufen, bevorzugt von mindestens 8 bis 30 theoretischen Trennstufen. Der Kopfdruck beträgt in der Regel 4 – 80 mbar und die Sumpftemperatur von 110 bis 240 °C. Der Zulauf der Ströme (4) erfolgt bevorzugt unterhalb des Stromes (3).

Die Ströme (5) und (7) werden einer Verbrennung oder Deponierung zugeführt. Der Strom (5) wird bevorzugt der Verbrennung zugeführt.

Als trennwirksame Einbauten kommen alle üblichen in Destillationskolonnen einsetzbaren Einbauten in Frage. Bevorzugt werden Einbauten, die einen geringen Druckverlust aufweisen wie Füllkörper, strukturierte Packungen oder Dual-Flow-Böden. Besonders bevorzugt werden strukturierte Packungen.

Der leichtsiedende Strom (5) enthält, wenn der Rohisocyanatstrom (1) durch Phosgenierung in einem leichter als das Isocyanat siedenden Lösungsmittel erzeugt wurde, u.a. Spuren des Lösungsmittels und/oder chlorhaltige Nebenkomponenten. Wenn ein aliphatisches Isocyanat hergestellt wird, enthält der leichtsiedende Strom bevorzugt als chlorhaltige Nebenkomponente eine Verbindung, bei der mindestens Isocyanatgruppe des gewünschten Isocyanates durch Chlor ersetzt ist. Beispielsweise ergeben sich bei der Herstellung von 1,6-Diisocyanatohexan die beiden chlorhaltigen Nebenkomponenten 1-Isocyanato-6-Chlor-Hexan oder 1,6-Dichlorhexan.

Der schwiersiedende Strom enthält, wenn der Rohisocyanatstrom durch Phosgenierung erzeugt wurde, chlorhaltige Nebenkomponenten und dimere Nebenprodukte (beispielsweise Carbodiimide und Uretdion).

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist das Reinisocyanat in einer Reinheit von in der Regel > 99,4, bevorzugt > 99,5 Gew.-% erhältlich.

Als leichtsiedende Hauptverunreinigungen liegen in der Regel Lösungsmittel sowie Nebenprodukte der Phosgenierung vor, wie beispielsweise Methyl-phenyl-isocyanat beim TDI, Phenyl-isocyanat beim MDI und 6-Chlorhexylisocyanat und 1,6-Dichlorhexan beim HDI. Ihr Gehalt beträgt in Reinprodukt typischerweise < 0,5%, bevorzugt < 0,3%. Als hochsiedende Verunreinigungen treten vor allem chlorhaltige Nebenkomponenten auf. Der Gehalt an schwerer als das Isocyanat siendenden chlorhaltigen Nebenkomponenten beträgt bei Ausübung der Erfindung typischerweise <500 ppm, bevorzugt < 100 ppm.

Es sollen nun zwei bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung dargestellt werden:

Figur 1 zeigt die erste Ausführung: Der Rohisocyanatstrom (1) wird zur Ausführung des Verfahrensschrittes a) einer einstufigen Verdampfung zugeführt, die aus einem Behälter (9) und einem Verdampfer (10) besteht und im Umlauf betrieben wird. Aus dem Behälter (9) wird der Teilstrom (2) abgezogen, der den nicht verdampfbaren Rückstand enthält. Am Kopf des Behälters (9) wird der Reststrom (3) gasförmig abgezogen.

10

Zur Ausführung des Verfahrensschrittes c) wird der Teilstrom (2) zur Erzeugung des Brüdenstromes (4) in einer besonders bevorzugten Ausführung einem Schaufeltrockner (11) zugeführt. Aus dem Schaufeltrockner (11) wird der Rückstandstrom (8) nach unten ausgetragen, der im wesentlichen aus nicht verdampfbarem Rückstand besteht. Der gasförmig am Schaufel-

5 trockner abgenommene Strom (4) besteht vor allem aus Isocyanat.

Die beiden Ströme (3) bzw. (4) können in den Kondensatoren (12) bzw. (13) kondensiert werden und einer Trennwandkolonne (14), umfassend Verdampfer (20), Kondensator (22) und trennwirksame Einbauten (21), über die Zuläufe (16) und (17) zugeführt werden. In einer besonders
10 bevorzugten Ausführungsform wird der Strom (3) bzw. dessen Kondensat (16) oberhalb des Stromes (4) bzw. dessen Kondensat (17) zugeführt. Am Kopf (15) der Trennwandkolonne (14) wird der Leichtsiederstrom (5), auf der dem Zulauf gegenüberliegenden Seite der Trennwand (18) wird der Reinisocyanatstrom (6) und am Sumpf (19) wird der Hochsiederstrom (7) abge-
nommen.

15 In der zweiten bevorzugten Ausführungsform, die in der Figur 2 gezeigt ist, wird der Rohisocyanatstrom (1) zunächst dem linken Zulaufraum einer Trennwandkolonne (14) mit trennwirksamen Einbauten (21) zugeführt. Die Trennwandkolonne (14) ist so gestaltet, dass die Trennwand (18) bis auf den Boden durchgezogen ist, so dass sich zwei getrennte Sumpfe (19a) und (19b) ergeben.
20 Weiter ist die Trennwandkolonne (14) so gestaltet, dass kein Kondensatstrom vom Konden-
sator (22) der Trennwandkolonne (14) in den linken Zulaufraum für den Rohisocyanatstrom (1) laufen kann.

Der Trennvorgang im Zulaufraum der Trennwandkolonne (14) mit trennwirksamen Einbauten
25 (21) entspricht einer reinen Abtriebsdestillationsschaltung (d.h. oberhalb des Zulaufs (1) befinden sich im linken Zulaufraum keine trennwirksamen Böden), bei der der abwärtsfallende Flüssigkeitsstrom alleine aus dem Zulauf des Rohisocyanatstromes (1) besteht. Der Sumpf des Zulaufraumes (19 b) wird im Umlauf mit dem linken Verdampfer (10) betrieben. Aus dem Sumpf (19b) wird Teilstrom (2) mit dem nichtverdampfbaren Rückstand abgezogen.

30 Durch einen Gashut (25) tritt der Brüdenstrom (3) aus dem linken Zulaufraum in den übrigen Raum der Trennwandkolonne über, ohne daß Kondensat in den linken Zulaufraum gelangt.

Der den nicht verdampfbaren Rückstand enthaltende Teilstrom (2) wird dann dem Verfahrens-
35 schritt c) zugeführt. Dort wird zunächst in einer einstufigen Verdampfung, die einen Behälter (23) und einen Verdampfer (24) umfaßt, die im Umlauf betrieben werden, ein erster überwiegend isocyanathaltige Brüdenstrom (4a) erzeugt. Der Austragsstrom (26) aus dem Behälter (23) dieser Anordnung wird einem Schaufeltrockner (11) zugeführt, an dessen Kopf ein zweiter über-

11

wiegend isocyanathaltiger Brüdenstrom (4b) anfällt. Nach unten wird aus dem Schaufeltrockner der überwiegend nicht verdampfbaren Rückstand enthaltende Strom (8) ausgeschleust.

- Die beiden isocyanathaltigen Ströme (4a) und (4b) werden kondensiert und der Trennwandkolonne (14) zugeführt.

Bei dieser Ausführungsform enthält der Brüdenstrom (3) bereits einen Großteil der leichtsiedenden Komponenten und der Strom (2), sowie die Teilströme (4a) und (4b) sind im wesentlichen frei von Leichsiedern. Die Ströme (3), (4a) und (4b) werden zur Durchführung des Verfahrensschrittes (d) in den übrigen Raum der Trennwandkolonne, der nicht vom linken Zulaufraum eingenommen wird, eingeleitet. Dieser Zulaufraum ist hier gleichzusetzen mit den Raum unterhalb des Bodens mit dem Gashutes (25) auf der linken Seite der Trennwandkolonne (14). Dabei erfolgt besonders bevorzugt die gasförmige Einleitung des Brüdenstromes (3) über den Gashut (25) oberhalb des Abzugs des Reinisocyanatstromes (6) und die Zuführung des flüssigen, isocyanathaltigen Teilstromes (4a) unterhalb des Abzugs des Reinisocyanatstromes (6) und die Einleitung des flüssigen isocyanathaltigen Stromes (4b) unterhalb der Einleitung des flüssigen, isocyanathaltigen Teilstromes (4a).

Am Kopf (15) der Trennwandkolonne wird der Leichsiederstrom (5) und am rechten Sumpf (19a) der Kolonne der Hochsiederstrom (7) abgezogen.

Beiden bevorzugten Ausführungsformen ist das erfindungsgemäße Merkmal b) eigen, dass der Reststrom (3) oder Ströme, die den Reststrom (3) zumindestens teilweise enthalten, vom nicht verdampfbaren Rückstand, der im Teilstrom (2) enthalten ist, getrennt geführt werden. Dies wird in der zweiten bevorzugten Ausführungsform dadurch erreicht, dass die Trennwand (18) der Trennwandkolonne (14) bis auf den Boden durchgezogen wird und dass oberhalb des Zulaufs des Stromes (1) zur Trennwandkolonne (14) kein Kondensatstrom, der durch den Kondensator (22) der Trennwandkolonne (14) erzeugt wird, vorhanden ist, der den brüdenförmigen Reststrom (3) zumindestens teilweise enthalten würde. Der Boden mit dem Gashut (25), über den der brüdenförmige Reststrom (3) in den Bereich oberhalb der Trennwand der Trennwandkolonne gebracht wird, und der den Zulaufraum der Trennwandkolonne vom restlichen Teil der Trennwandkolonne abtrennt, ist erfindungsgemäß konstruktiv so gestaltet, dass der durch den Kondensator (22) erzeugte Kondensatstrom nicht in den Zulaufraum der Trennwandkolonne (14) laufen kann, beispielsweise als Fangboden.

35

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

Beispiel:

12

Es wurde der aus einer Phosgenierung von Toluylendiamin (TDA) stammende, Toluylendiisocyanat (TDI) enthaltende Rohisocyanatstrom nach destillativer Abtrennung von HCl, Phosgen und Lösemittel gemäß der in Figur 2 dargestellten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsge-mäßen Verfahrens zur Herstellung eines Rein-TDI-Stromes eingesetzt. Dabei ergaben sich die

- 5 folgenden Bedingungen und Mengenströme:

Strom Nr.	Menge	Zusammensetzung
1	1 kg/h	95% TDI; 5% Rückstand (nicht verdampfbar); 170 ppm Leichtsieder; 700 ppm höhersiedende Komponenten
5	30 g/h	99,4% TDI; 0,5% Leichtsieder
6	0,92 kg/h	99,9% TDI; 10 ppm Leichtsieder; 50 ppm höhersiedende Komponenten
7	1 g/h	30% TDI; 70% höhersiedende Komponenten
8	48 g/h	98,5% Rückstand; 1,5 % TDI

Apparat-Nr.	Bedingungen
14	Kopfdruck: 18 mbar Sumpftemperatur (links) 19b: 145 °C Sumpftemperatur (rechts) 19a: 160 °C Trennstufen (Bettnummerierung von oben nach unten) Bett 1: 4 Trennstufen Zulaufteil: Bett 2: 2 Trennstufen Ablaufteil: Bett 2: 2 Trennstufen Bett 3: 3 Trennstufen Bett 4: 2 Trennstufen Bett 5: 18 Trennstufen
23	Druck: 8 mbar Temperatur: 128 °C
11	Druck: 25 mbar Temperatur: 240 °C

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Isocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) einen Strom (1), enthaltend Isocyanat, höher und niedrigersiedende Komponenten, sowie nicht verdampfbaren Rückstand, in einer mindestens eine theoretische Trennstufe enthaltenden Destillation in einen Teilstrom (2), der den nicht verdampfbaren Rückstand und Isocyanat enthält, und in einen Isocyanat und Leichtsieder enthaltenden Brüdenstrom (3) auf trennt,
- b) den nicht verdampfbaren Rückstand im Teilstrom (2) von dem Brüdenstrom (3) und/oder von Stoffströmen, die den Brüdenstrom (3) zumindest teilweise enthalten, getrennt hält,
- c) aus dem Teilstrom (2) mindestens einen weiteren isocyanathaltigen Brüdenstrom (4) und einen im wesentlichen nicht verdampfbaren Rückstand enthaltenden Strom (8) auf trennt und
- d) den oder die isocyanathaltigen Brüdenströme (4) und den Brüdenstrom (3) aus a) in drei Einzelströme (5, 6, 7) mit unterschiedlichen Siedebereichen destillativ auf trennt, wobei der am leichtesten siedende Strom (5) einen wesentlichen Teil des Leichtsiederanteils des Rohisocyanatstromes (1) enthält, der am schwersten siedende Strom (7) einen wesentlichen Teil des Hochsiederanteils des Rohisocyanatstromes (1) enthält, und der mittelsiedende Strom (6) im wesentlichen Wertprodukt enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt c) einen Fallfilmverdampfer, Kletterverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Langrohrverdampfer, Wendelrohrverdampfer, Zwangsumlaufenspannungsverdampfer oder einen Schaufeltrockner enthält.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt a) einen Dünnschichtverdampfer, Kletterverdampfer, Fallfilmverdampfer, Langrohrverdampfer oder Zwangsumlaufentspannungsverdampfer enthält.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Schritt d) in mindestens einem Rektifikationsapparat mit 2 – 40 theoretischen Trennstufen durchführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Schritt d) zweistufig ausführt, indem man einer ersten Destillationsvorrichtung d1) die Auf-trennung des Brüdenstromes (4) in einen schwiersiedenden Strom (7), der im wesentlichen Hochsieder enthält, und in einen weiteren Reststrom, der zusammen mit dem Rest-
5 strom (3) in einer weiteren Destillationsvorrichtung d2) in den leichtsiedenden Strom (5) und in den mittelsiedenden Reinisocyanatstrom (6) auftrennt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Schritt d) einstufig ausführt, indem man die beiden Ströme (4) und (3) gemeinsam in einer Destillationsvorrichtung rektifizativ auftrennt.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Schritt d) in einer Trennwandkolonne durchführt.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanat in einer Phosgenierung hergestellt worden ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohisocyanatzulauf (1) 15 keine wesentlichen Mengen Chlorwasserstoff, Phosgen und Lösungsmittel enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohisocyanatstrom (1) zur Ausführung des Verfahrensschrittes a) einer Verdampfung zugeführt wird, aus der ein den nicht verdampfbaren Rückstand enthaltender Teilstrom (2) abgezogen wird, und aus der ein Reststrom (3) gasförmig abgezogen wird,
20 der Teilstrom (2) zur Ausführung des Verfahrensschrittes c) einem Schaufeltrockner (11) zur Erzeugung des isocyanathaltigen Brüdenstromes (4) zugeführt wird, dem weiterhin ein hochsiedender Rückstandstrom (8) entnommen wird, der im wesentlichen aus nicht ver-dampfbarem Rückstand besteht,
- 25 30 wobei die Ströme (3) und (4) bzw. deren Kondensat in einer Trennwandkolonne (14), um-fassend Verdampfer (20), Kondensator (22) und trennwirksame Einbauten (21), aufgerei-nigt werden, wobei am Kopf (15) der Trennwandkolonne (14) ein Leichtsiederstrom (5), auf der dem Zulauf gegenüberliegenden Seite der Trennwand (18) der Reinisocyanat-strom (6) und am Sumpf (19) ein Hochsiederstrom (7) abgenommen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohisocyanatstrom (1) zunächst dem linken Zulaufraum einer Trennwandkolonne (14) mit trennwirksamen Einbauten (21), Kondensator (22) und 2 Verdampfern (10) und (20),

zugeführt wird, die so gestaltet ist,

- dass die Trennwand (18) bis auf den Boden durchgezogen ist, so dass sich zwei getrennte Sumpfe (19a) und (19b) ergeben, die jeweils mit dem Verdampfer (10) bzw. (20) verbunden sind, und

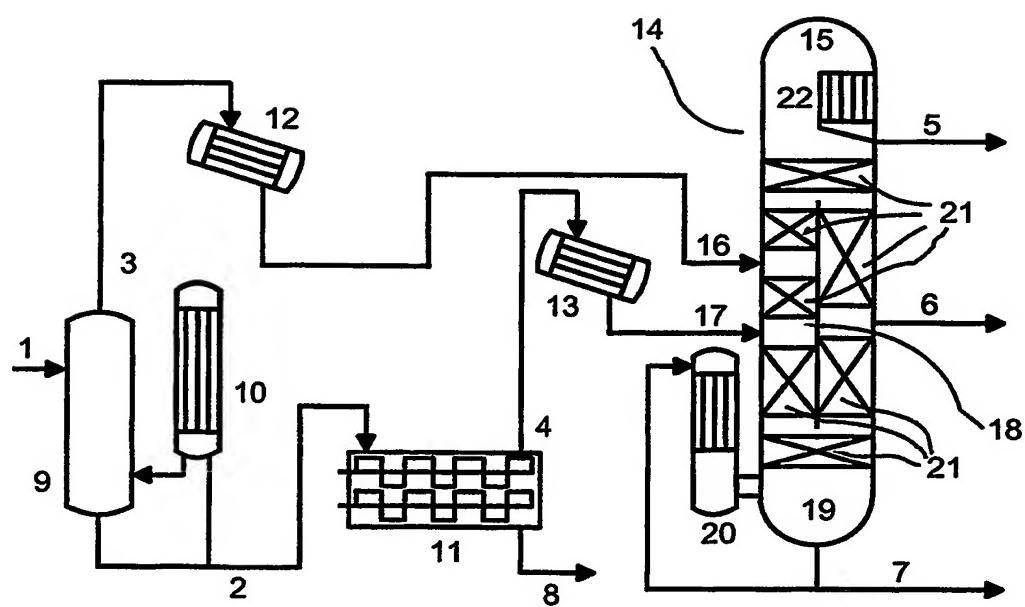
5 - dass kein Kondensatstrom vom Kondensator (22) der Trennwandkolonne (14) in den linken Zulaufraum für den Rohisocyanatstrom (1) laufen kann,

wobei der Trennvorgang im linken Zulaufraum der Trennwandkolonne (14) mit trennwirk-
samen Einbauten (21) in einer reinen Abtriebsdestillationsschaltung durchgeführt wird,
10 und aus dem Sumpf (19b) des linken Zulaufraumes ein Teilstrom (2) mit dem nichtver-
dampfbaren Rückstand abgezogen wird und aus dem linken Zulaufraum der Brüdenstrom
(3) aus dem linken Zulaufraum in den übrigen Raum der Trennwandkolonne übertritt, oh-
ne daß Kondensat in den linken Zulaufraum gelangt,

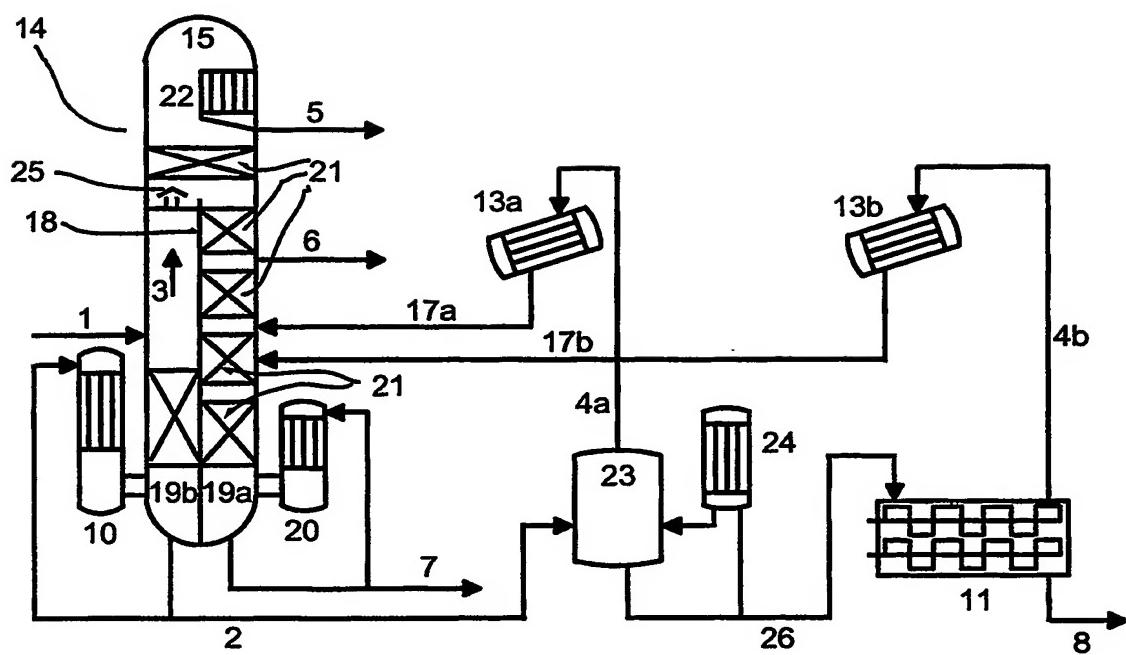
15 der den nicht verdampfbaren Rückstand enthaltende Teilstrom (2) dann dem Verfahrens-
schritt c) zugeführt wird, in dem in einer Verdampfung ein erster überwiegend isocya-
nathaltiger Brüdenstrom (4a) erzeugt wird und der um diesen Brüdenstrom abgereicherte
Austragsstrom (26) dann einem Schaufeltrockner (11) zugeführt wird, an dessen Kopf ein
weiterer überwiegend isocyanathaltiger Brüdenstrom (4b) anfällt und ein überwiegend
20 nicht verdampfbaren Rückstand enthaltender Strom (8) ausgeschleust wird,

wonach die beiden isocyanathaltigen Ströme (4a) und (4b) gegebenenfalls kondensiert
und dem rechten Zulaufraum der Trennwandkolonne (14) zugeführt werden, wo sie zu-
ammen mit dem Strom (3) aufgetrennt werden in einen Leichsiederstrom (5) am Kopf
25 (15) der Trennwandkolonne, einen Hochsiederstrom (7) am rechten Sumpf (19a) der Ko-
lonne und einen Reinisocyanatstrom (6).

1/2

FIG.1

2/2

FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C263/10 C07C263/20 C07C265/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 471 543 A (SAYIGH ADNAN A R) 7 October 1969 (1969-10-07) figure 2 column 8, line 66 -column 9, line 2 ---	1-11
A	US 3 410 888 A (HAMMOND PHILIP D) 12 November 1968 (1968-11-12) cited in the application claim 1 ---	1
A	US 5 962 728 A (KEYVANI MAJID ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) cited in the application figure 1 ---	1
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

21 April 2004

10/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fitz, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP 03/14280**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 140 305 A (LOWENSTEIN JACK G) 7 July 1964 (1964-07-07) cited in the application column 4, line 37 - line 69 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14280

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3471543	A 07-10-1969	BE DE FR GB JP	755243 A7 1593638 A1 1487546 A 1092019 A 54000906 B	01-02-1971 13-08-1970 07-07-1967 22-11-1967 18-01-1979
US 3410888	A 12-11-1968		NONE	
US 5962728	A 05-10-1999		NONE	
US 3140305	A 07-07-1964		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patentzeichen
PCT/EP 03/14280

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C263/10 C07C263/20 C07C265/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 471 543 A (SAYIGH ADNAN A R) 7. Oktober 1969 (1969-10-07) Abbildung 2 Spalte 8, Zeile 66 - Spalte 9, Zeile 2	1-11
A	US 3 410 888 A (HAMMOND PHILIP D) 12. November 1968 (1968-11-12) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1
A	US 5 962 728 A (KEYVANI MAJID ET AL) 5. Oktober 1999 (1999-10-05) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 1	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

21. April 2004

10/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationalen Patentzeichen

PCT/EP 03/14280

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 140 305 A (LOWENSTEIN JACK G) 7. Juli 1964 (1964-07-07) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 37 – Zeile 69 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Recherchebericht

PCT/EP 03/14280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3471543	A 07-10-1969	BE 755243 A7 DE 1593638 A1 FR 1487546 A GB 1092019 A JP 54000906 B	01-02-1971 13-08-1970 07-07-1967 22-11-1967 18-01-1979
US 3410888	A 12-11-1968	KEINE	
US 5962728	A 05-10-1999	KEINE	
US 3140305	A 07-07-1964	KEINE	